

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-189664

(43)Date of publication of application : 08.07.2004

(51)Int.Cl.

C07C323/16  
C07C323/52

(21)Application number : 2002-358955

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 11.12.2002

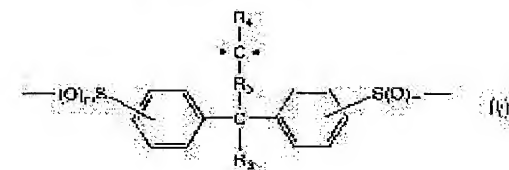
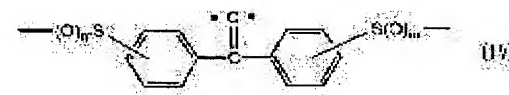
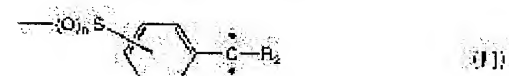
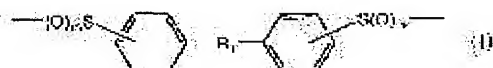
(72)Inventor : SATOU KIYOSHI

## (54) NEW SULFUR-CONTAINING MULTIBRANCHED COMPOUND

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound easily produced and having light-harvesting function by using an easily available raw material.

SOLUTION: The sulfur-containing multibranched compound has a functional group represented by formula (I) [wherein, R<sub>1</sub> is one of formulas (II) to (V) (wherein, R<sub>2</sub> to R<sub>4</sub> are each independently a hydrogen atom or a 1-12C hydrocarbon group; R<sub>5</sub> is a direct bond or a divalent hydrocarbon group; m is 0, 1 or 2; a black point represents a bonding position in formula (I))] as a center nucleus, and a functional group absorbing visual light at an arm part.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-189664

(P2004-189664A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C07C 323/16

C07C 323/52

F I

C07C 323/16

C07C 323/52

テーマコード (参考)

4H006

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願2002-358955 (P2002-358955)

(22) 出願日

平成14年12月11日 (2002.12.11)

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(74) 代理人 100113860

弁理士 松橋 泰典

(72) 発明者 佐藤 潤

岩手県盛岡市上堂3-18-2

Fターム(参考) 4H006 AA01 AB92 TA04

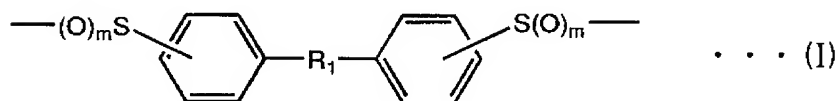
(54) 【発明の名称】 新規含硫黄多分岐化合物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、入手が容易な原料を用いて、簡便製造が可能な、光捕集機能を有する化合物を提供することを目的とする。

【解決手段】式 (I)

【化 1】



【式中、R<sub>1</sub> は、は下記式 (I I) ~ (V)

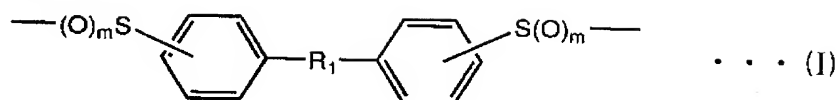
【化 2】

## 【特許請求の範囲】

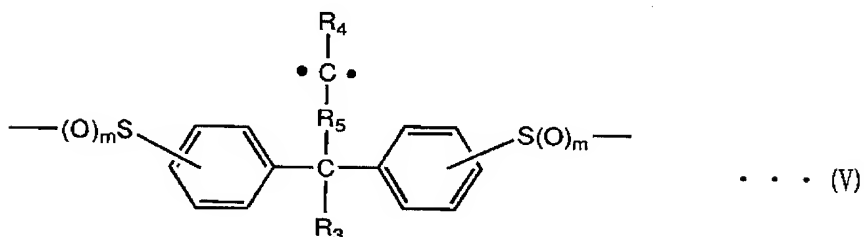
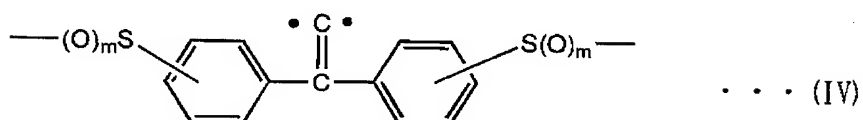
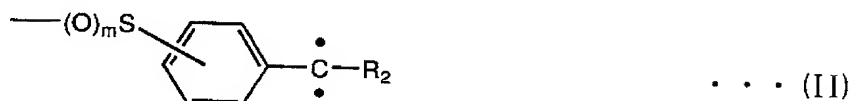
## 【請求項 1】

式 (I)

## 【化 1】

〔式中、 $\text{R}_1$  は、は下記式 (II) ~ (V)〕

## 【化 2】



(式中、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$  は、それぞれ独立に、水素原子、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ 炭化水素基を表し、 $\text{R}_5$  は、直結合、2価炭化水素基を表し、 $m$  は、0、1、または2を表し、 $\cdot$  は、式 (I) における結合位置を表す。) で表される官能基を中心核とし、アーム部に、可視光を吸収する官能基を有することを特徴とする含硫黄多分歧化合物。

## 【請求項 2】

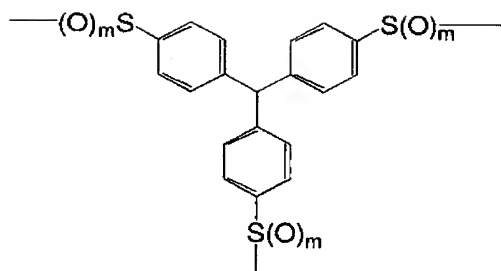
式 (I) で表される官能基が、式 (VI) ~ (IX)

10

20

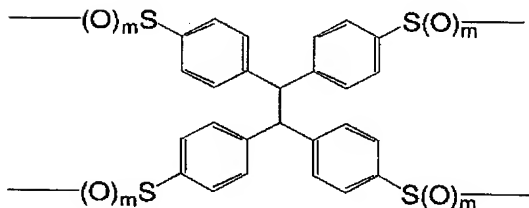
30

## 【化 3】

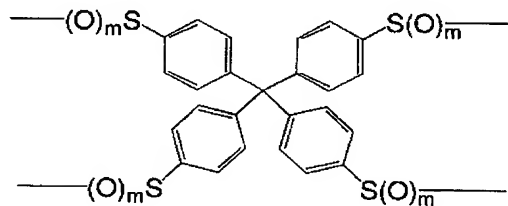


... (VI)

10

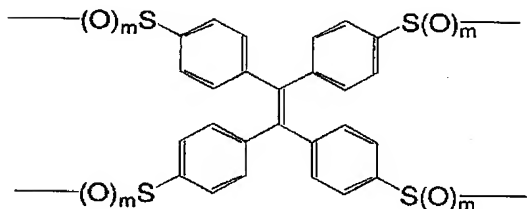


... (VII)



... (VIII)

20



... (IX)

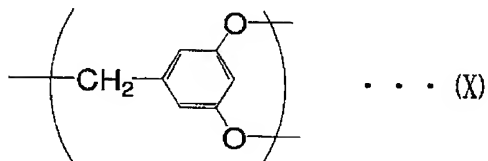
30

(式中、mは前記と同じ意味を表す。)で表される官能基群から選ばれた1種であることを特徴とする請求項1に記載の含硫黄多分岐化合物。

## 【請求項3】

可視光を吸収する官能基が、多環式縮合芳香族炭化水素基、または式(X)

## 【化4】



... (X)

40

で表される繰り返し単位を有する官能基であることを特徴とする請求項1または2に記載の含硫黄多分岐化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、光捕集効果を有する新規含硫黄多分岐化合物に関する。

50

【0002】

【従来の技術】

弱い光を効率よく捕集して一個所に集め、大きなエネルギーとして利用できる化合物は、写真の感光剤、熱可塑性樹脂、蛍光性材料、光記録材料、医療用検査薬など多くの利用が期待されている。例えば、最外殻にポリベンジルエーテル型の可視光を吸収する官能基を有し、光エネルギーを核中心部に伝達可能なアーム部位により、核にエネルギーを集め反応等のエネルギーに利用できる dendrimer が知られている。（非特許文献1を参照）

【0003】

【非特許文献1】

Thin Solid Films (1998), 331 (1, 2), 254-258 10

【0004】

【発明が解決しようとする手段】

しかしながら、以上のような機能を有する化合物は、多くは知られておらず、上記化合物も、構造が複雑であり、入手するのが困難であるという問題があった。

本発明は、入手が容易な原料を用いて、簡便製造が可能な、上記機能を有する化合物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

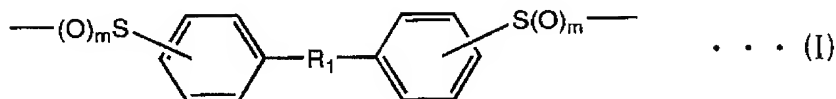
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、入手容易な原料を用いて簡便に製造できる2または3次元的広がりを持つ芳香族官能基を核とし、硫黄原子を介して、可視光を吸収できる官能基をアンテナのように最外殻に配することで、光捕集機能を有する新規多分岐型化合物を見出すことができ、本発明を完成するに至った。 20

【0006】

すなわち、本発明は、

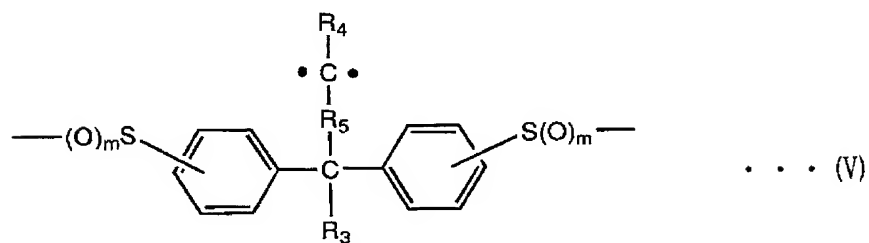
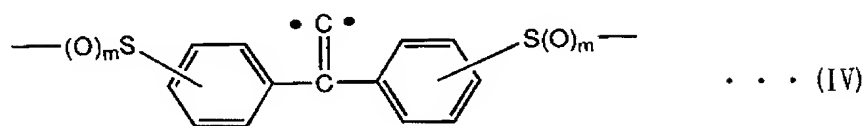
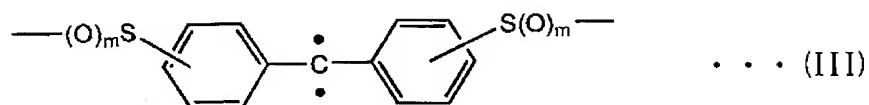
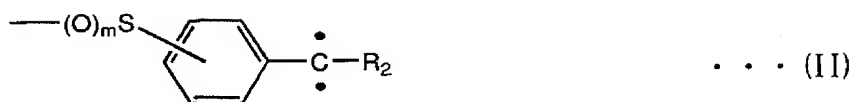
(1) 式(I)

【化5】



[式中、 $\text{R}_1$  は、下記式(II)～(V)

【化6】



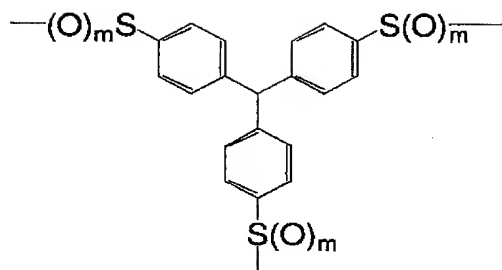
10

20

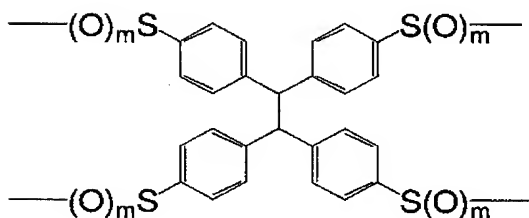
(式中、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$  は、それぞれ独立に、水素原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}12$  炭化水素基を表し、 $\text{R}_5$  は、直結合、2価炭化水素基を表し、 $m$  は、0、1、または2を表し、 $\cdot$  は、式(I)における結合位置を表す。) で表される官能基を中心核とし、アーム部に、可視光を吸収する官能基を有することを特徴とする含硫黄多分岐化合物に関し、

(2) 式(I) で表される官能基が、式(VI) ~ (IX)

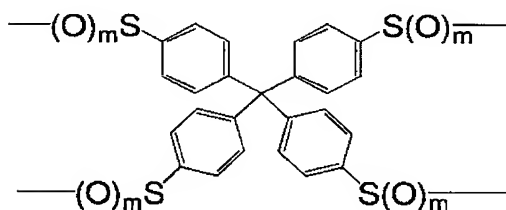
【化7】



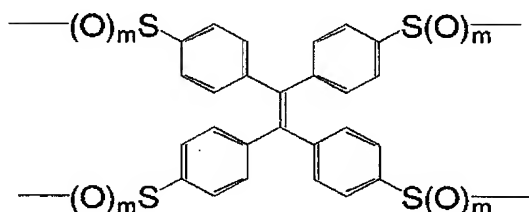
... (VI)



... (VII)



... (VIII)

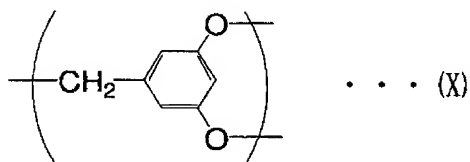


... (IX)

(式中、 $m$ は前記と同じ意味を表す。)で表される官能基群から選ばれた1種であることを特徴とする(1)に記載の含硫黄多分岐化合物、

(3) 可視光を吸収する官能基が、縮合多環式芳香族炭化水素基、または式(X)

【化8】



... (X)

で表される繰り返し単位を有する官能基であることを特徴とする(1)または(2)に記載の含硫黄多分岐化合物に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】

式(I)中、 $R_1$ は、式(II)～式(V)で表される官能基のいずれかを表す。 $m$ は、0、1、または2を表し、 $S(O)_m$ 基の置換位置は特に限定されないが、 $R_1$ に対してパラ位であるのが好ましい。

式(II)～(V)中、 $R_2 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、 $n$ -

10

20

30

40

50

ドデシル基、ベンジル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基等の C 1 ~ C 1 2 炭化水素基を表す。R 2 ~ R 4 は、適当な炭素上に置換基を有してもよく、そのような置換基として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、炭化水素オキシ基、炭化水素スルフェニル基、炭化水素スルフィニル基、炭化水素スルホニル基、アミノ基、置換アミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭化水素オキシカルボニル基、カルボキシ基、ホルミル基、アシル基等を例示することができる。

R 5 は、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基等の 2 価の炭化水素基を表す。

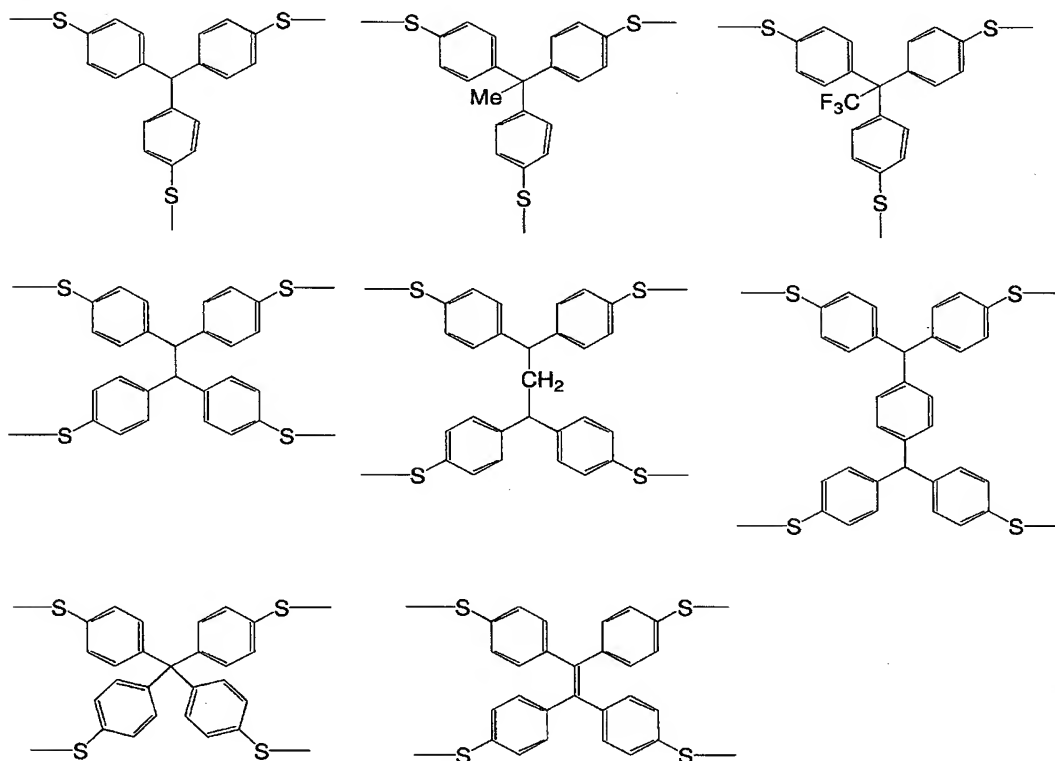
#### 【0008】

m は先と同様の意味を表し、S (O) m 基の置換位置は特に限定されないが、ベンジル位炭素原子に対してパラ位であるのが好ましい。また、後述する可視光を吸収可能な官能基は、S (O) m 基に直接、または、適当な連結基を介して間接的に結合する。連結基としては、特に限定されないが、吸収した光エネルギーを伝達可能な官能基が好ましい。

式 (I) で表される官能基として、下記式で表される官能基を例示することができるが、特に、式 (VI) ~ 式 (IX) で表される化合物を好適に例示することができる。

#### 【0009】

##### 【化9】



#### 【0010】

本発明に用いられる可視光を吸収する官能基としては、可視光領域に吸収極大を有する官能基であれば特に制限されないが、より効率的に光を捕集するために、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基、ピレニルメチル基等の縮合多環式芳香族炭化水素基、または式 (X) で表される繰り返し単位を有する官能基を例示することができる。式 (X) で表される繰り返し単位数は、1 以上であれば特に制限されないが、2 ~ 5 の範囲が好ましい。また、可視光を吸収する官能基は、各分岐鎖において、同一でも、また相異なっているもよい。

また、上記例示した化合物以外でも、アゾ基を有する芳香族炭化水素骨格を有する官能基等を例示することができる。



## 【0011】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

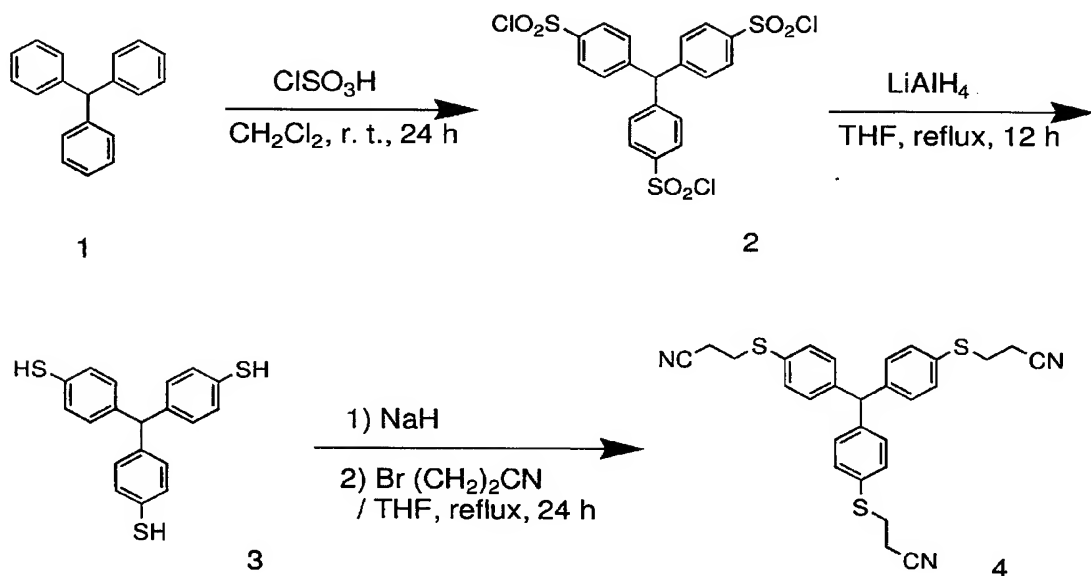
## 【0012】

## 【実施例】

参考例1（トリス（4-シアノエチルチオフェニル）メタン（4）の合成）

## 【0013】

## 【化10】

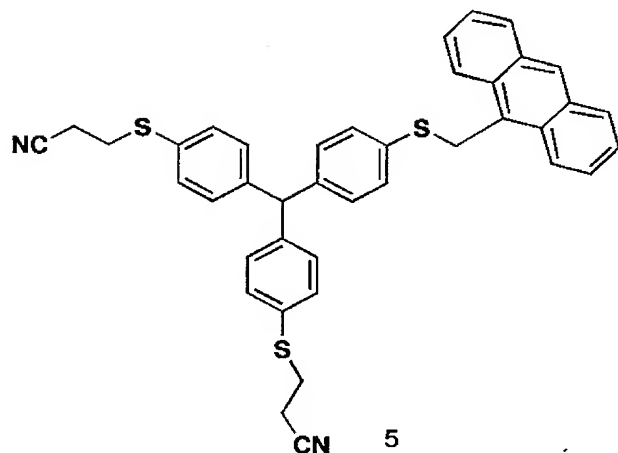


上記式に従い、公知の方法を用いて、3段階70%の収率である目的化合物4を得ることができた。

## 【0014】

実施例1（化合物5の合成）

## 【化11】



## 【0015】

攪拌子を入れた100mlのナスフラスコに、トリス（4-シアノエチルチオフェニル）メタン（4）500mg（1.0mmol）を入れ、蒸留したテトラヒドロフラン（THF）20mlに溶解させた。そこへ、水酸化セシウム150mg（1.0mmol）をメタノール10mlに溶解させ、THF20mlで希釈した溶液を、1時間かけて静かに滴

下した後、室温で30分攪拌した。その後、9-クロロメチルアントラセン227mg (1.0mmol)を加えて12時間還流した。反応溶液を水に注ぎ込み、引き続き濃塩酸によりpHを1以下にした。この溶液をクロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥剤を除去した後、シリカゲルを加え、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去した後、30分減圧乾燥させ、シリカゲルに生成物を吸着させた。これを、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;酢酸エチル:n-ヘキサン=1:1)で精製し、さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で精製することにより、目的化合物(5)159mg(収率25%)を得た。化合物(5)の質量スペクトルを測定したところ、m/e:636.17であり、計算値とよい一致を見た。また、他のスペクトルにより化合物を同定した。

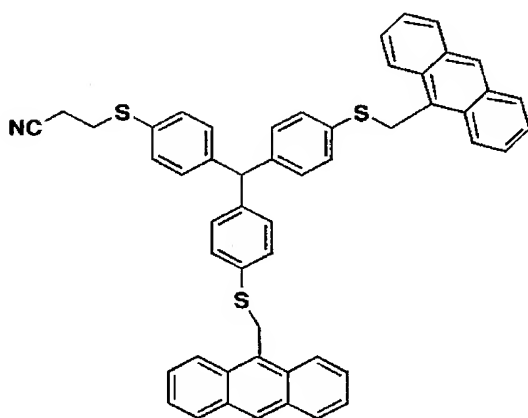
10

【0016】

実施例2 (化合物(6)の合成)

【0017】

【化12】



6

20

【0018】

攪拌子を入れた100mlのナスフラスコに、トリス(4-シアノエチルチオフェニル)メタン(4)500mg(1.0mmol)を入れ、蒸留したTHF(20ml)に溶解させた。そこへ、水酸化セシウム300mg(2.0mmol)をメタノール20mlに溶解させ、THF20mlで希釈した溶液を、1時間かけて静かに滴下した後、室温で30分攪拌した。その後、9-クロロメチルアントラセン453mg(2.0mmol)を加えて12時間還流した。反応溶液を水に注ぎ込み、引き続き濃塩酸によりpHを1以下にした。この溶液をクロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥剤を除去した後、シリカゲルを加え、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去した後、30分減圧乾燥させ、シリカゲルに生成物を吸着させた。これを、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;酢酸エチル:n-ヘキサン=1:1)で精製し、さらにGPCで

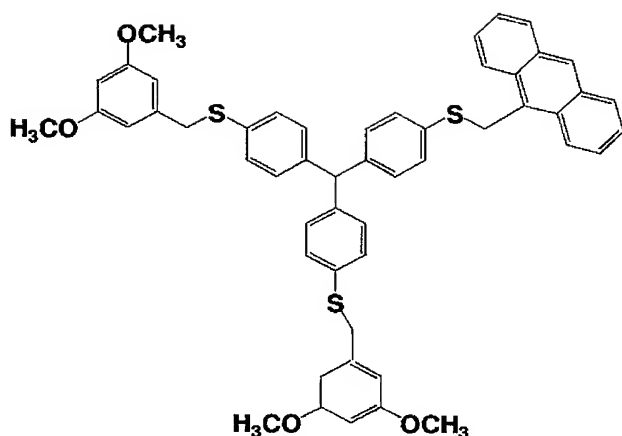
30

40

【0019】

実施例3 (化合物(15)の合成)

【化13】



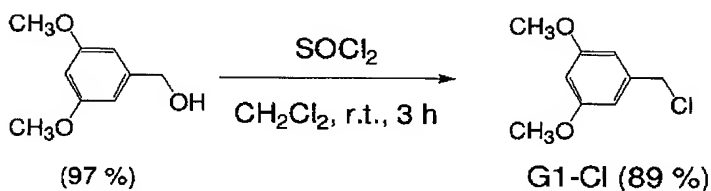
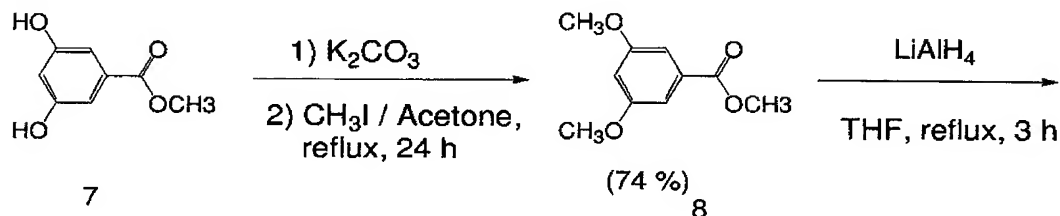
15

## 【0020】

下記式に従い、公知の方法を用いて、アーム部を導入するために必要な試薬の合成を行った。

## 【0021】

## 【化14】



9

10

## 【0022】

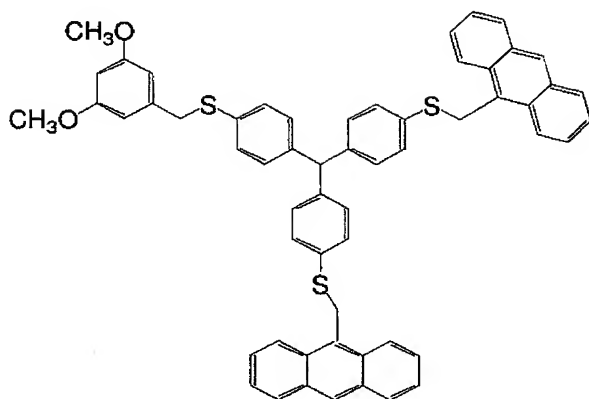
攪拌子の入った100mlのすり付きナスフラスコに、化合物(5)318mg(0.5mmol)を入れて蒸留したTHF30mlに溶解させた。そこへ、水酸化セシウム225mg(1.5mmol)をメタノール10mlに溶解させた溶液を加えて30分攪拌させた。その後、3,5-ジメトキシベンジルククロライド(10)347mg(1.5mmol)を加えて12時間還流した後、水に注ぎ込み、引き続き濃塩酸によりpHを1以下にした。この溶液をクロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、シリカゲルを加え、ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去した後、減圧乾燥させ、シリカゲルに生成物を吸着させた。これを、シリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒：酢酸エチル：n-ヘキサン=1:1)で精製し、さらにGPCで精製することにより、目的化合物(15)191mg(収率46%)を得た。化合物(15)の質量スペクトルを測定したところ、m/e:830.26であり、計算値とよい一致を見た。また、他のスペクトルにより化合物を同定した。

【 0 0 2 3 】

実施例 4 (化合物 (16) の合成)

【 0 0 2 4 】

【 化 1 5 】



16

【 0 0 2 5 】

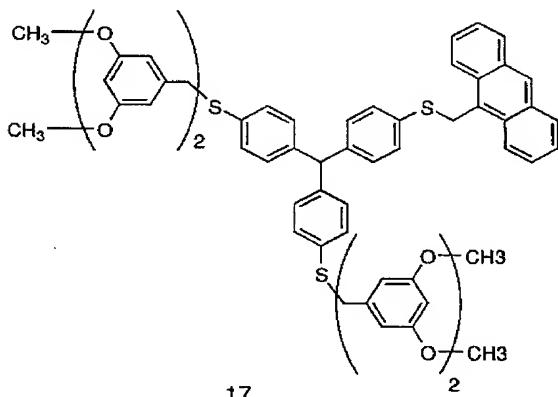
攪拌子の入った 100 ml のすり付きナスフラスコに、化合物 (6) 372 mg (0.5 mmol) を入れて蒸留した THF 30 ml に溶解させた。そこへ水酸化セシウム 150 mg (1.0 mmol) をメタノール 10 ml に溶解させた溶液を加えて 30 分攪拌させた。その後、3, 5-ジメトキシベンジルククロライド (10) 187 mg (1.0 mmol) を加えて 12 時間還流した後、水に注ぎ込み、引き続き濃塩酸により pH を 1 以下にした。この溶液をクロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、シリカゲルを加え、ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去した後、減圧乾燥させ、シリカゲルに生成物を吸着させた。これを、シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒; 酢酸エチル: n-ヘキサン = 1:1) で精製し、さらに GPC で精製することにより、目的化合物 (15) 349 mg (収率 80%) を得た。化合物 (16) の質量スペクトルを測定したところ、m/e: 871.18 であり、計算値とよい一致を見た。また、他のスペクトルにより化合物を同定した。

【 0 0 2 6 】

実施例 5 (化合物 (17) の合成)

【 0 0 2 7 】

【 化 1 6 】



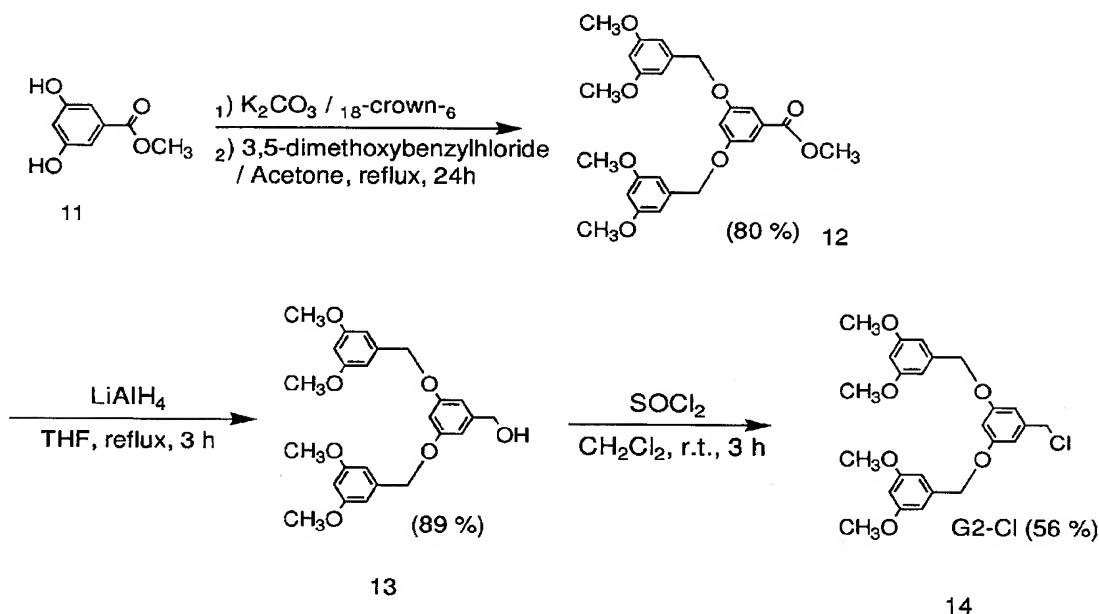
17

【 0 0 2 8 】

下記式に従い、公知の方法を用いて、アーム部を導入するために必要な試薬の合成を行った。

【0029】

【化17】



10

20

【0030】

攪拌子の入った100mlのすり付きナスフラスコに、化合物(5) 318mg (0.5 mmol)を入れて蒸留したTHF 30 mlに溶解させた。そこへ水酸化セシウム 225mg (1.5 mmol)をメタノール10mlに溶解させた溶液を加えて30分攪拌させた。その後、C2-Cl (14) 367mg (1.0 mmol)を加えて12時間還流した後、水に注ぎ込み、引き続き濃塩酸によりpHを1以下にした。この溶液をクロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、シリカゲルを加え、ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去した後、減圧乾燥させ、シリカゲルに生成物を吸着させた。これを、シリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒;クロロホルム)で精製し、さらにGPCで精製することにより、目的化合物(17) 69mg (収率10%)を得た。化合物(17)の質量スペクトルを測定したところ、 $m/e$ : 1374.47であり、計算値とよい一致を見た。また、他のスペクトルにより化合物を同定した。

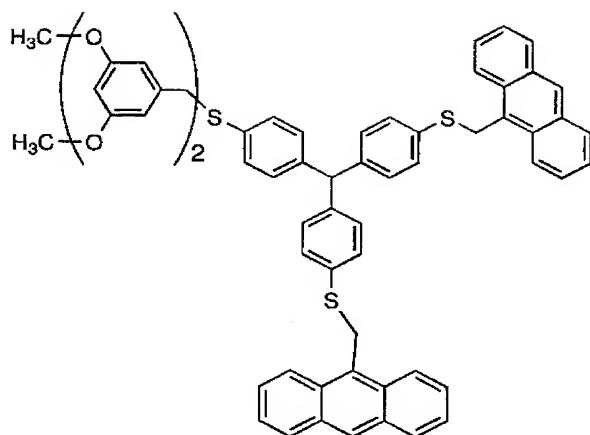
30

【0031】

実施例6 (化合物(18)の合成)

【0032】

【化18】



18

## 【0033】

攪拌子の入った100mlのすり付きナスフラスコに、化合物(6) 372mg (0.5mmol)を入れて蒸留したTHF 30mlに溶解させた。そこへ水酸化セシウム150mg (1.0mmol)をメタノール10mlに溶解させた溶液を加えて30分攪拌させた。その後、C2-C1(14) 367mg (1.0mmol)を加えて12時間還流した後、水に注ぎ込み、引き続き濃塩酸によりpHを1以下にした。この溶液をクロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、シリカゲルを加え、ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去した後、減圧乾燥させ、シリカゲルに生成物を吸着させた。これを、シリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒;クロロホルム)で精製し、さらにGPCで精製することにより、目的化合物(18) 160mg (収率28%)を得た。化合物(18)の質量スペクトルを測定したところ、 $m/e$ : 1142.37であり、計算値とよい一致を見た。また、他のスペクトルにより化合物を同定した。

## 【0034】

実施例7

化合物(5)、(6)、(15)、(17)のUV測定結果を表1に示した。

## 【0035】

【表1】

表1

| Compound   | E-band   |            | E-band   |            |
|------------|--|------------|--|------------|
|            | $\lambda_{\max}, \text{nm} (\epsilon_{\max}, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ |            | $\lambda_{\max}, \text{nm} (\epsilon_{\max}, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ |            |
| Solvent    | CH <sub>3</sub> CN   | THF        | CH <sub>3</sub> CN   | THF        |
| Anthracene | 241(64660)   | 242(52000) | 377(11100)   | 378(11300) |
| 5          | 254(74720)   | 253(63800) | 392(17020)   | 393(14800) |
| 6          | 256(74160)   | 252(62980) | 392(22120)   | 393(20040) |
| 15         | 254(76920)   | 253(64400) | 392(20240)   | 393(16760) |
| 17         | 254(77100)   | 252(65020) | 392(22820)   | 393(16820) |

## 【0036】

光捕集感の基を導入することで $\epsilon_{\max}$ が増大していることがわかる。さらに世代を増やすことでも $\epsilon_{\max}$ の増大が見られ、アントラセン及び光捕集官能基の導入とその数を増やすことで、光吸収による電子遷移が容易に起こり、効率的に光吸収が可能であることがわかった。

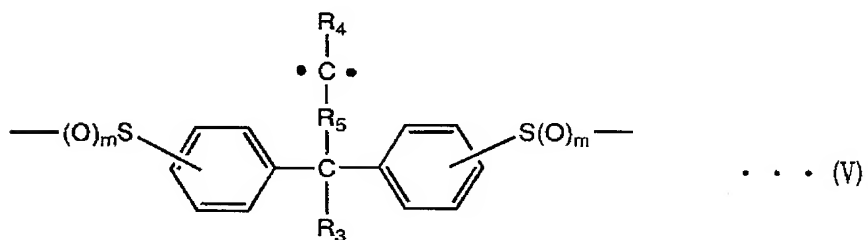
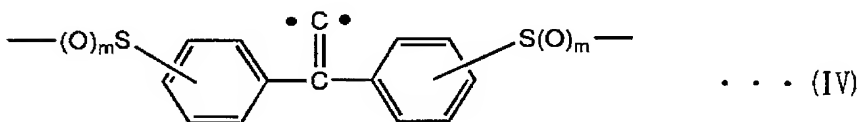
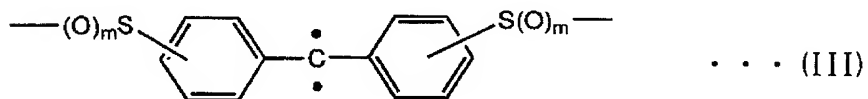
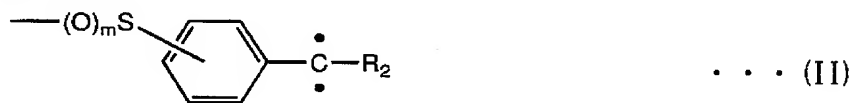
## 【0037】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明は、トリフェニルメタン等を中心核として、硫黄原子を介してアーム部に可視光を吸収する官能基を配することで、効率的に光を捕集できることがわかった。このような多分岐型化合物は、様々な光機能性を有することから写真の感光剤、熱可塑性樹脂、蛍光性材料、光記憶材料、医療用検査薬、染料など、産業上の利用価値は高いといえる。

フロントページの続き

【要約の続き】



(式中、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$  は、それぞれ独立に、水素原子、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ 炭化水素基を表し、 $\text{R}_5$  は、直結合、2価炭化水素基を表し、 $m$ は、0、1、または2を表し、 $\cdot$ は、式(I)における結合位置を表す。)で表される官能基を中心核とし、アーム部に、可視光を吸収する官能基を有することを特徴とする含硫黄多分岐化合物。